

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014578005

WPI Acc No: 2002-398709/ 200243

XRAM Acc No: C02-112333

XRPX Acc No: N02-312766

Toner for electrophotography, comprises inorganic micro particles adhered with silicone oil and chromium complex or salicylate of chromium complex

Patent Assignee: RICOH KK (RICO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2002055480	A	20020220	JP 2000240179	A	20000808	200243 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000240179 A 20000808

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 2002055480	A	14		G03G-009/08	
---------------	---	----	--	-------------	--

Abstract (Basic): JP 2002055480 A

NOVELTY - The toner comprises a binder resin, a coloring agent and a charge control agent. The charge control agent comprises inorganic micro particles adhered with silicone oil as external additive and chromium complex or salicylate of chromium complex or alkyl salicylate. The micro particles have a primary mean particle diameter of less than 100 nm, and have a release rate of 50% or less for the silicone oil.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following: (i) Image forming method which involves electrostatic latent image forming on an image support. The formed image is developed using a developing agent on a support, and is transferred and fixed on a transfer object. A one component system developing agent is used for the toner; and (ii) Full color image forming method using multi-color image development apparatus.

USE - For electrophotographic and electrostatic recording and printing.

ADVANTAGE - Cut-out or abrasion of toner particles is prevented.

Adherence of pollution substance on the image or image density reduction is avoided. Quality images are obtained, with effective transferability.

pp; 14 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Properties: The toner particles have a volume mean particle diameter of 4-9  $\mu\text{m}$  and a ratio ( $D_v/D_n$ ) of 1.5 or less, where  $D_v$  is the volume mean particle diameter and  $D_n$  is the number mean particle diameter. Carbon black used as the coloring agent has a DBP oil absorption of more than 80 ml/100 g and a pH of 2-5.

Title Terms: TONER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; COMPRISE; INORGANIC; MICRO; PARTICLE; ADHERE; SILICONE; OIL; CHROMIUM; COMPLEX; SALICYLATE; CHROMIUM; COMPLEX

Derwent Class: G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

International Patent Class (Additional): G03G-009/09; G03G-009/097; G03G-009/113; G03G-015/01

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04A1



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-55480

(P2002-55480A)

(43)公開日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(51)Int.Cl.

G 0 3 G

9/08

9/097

9/09

9/113

15/01

識別記号

3 7 4

F I

G 0 3 G

9/08

15/01

9/08

9/10

テマコト(参考)

3 7 4 2 H 0 0 5

J 2 H 0 3 0

3 4 4

3 6 1

3 5 2

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全14頁)

(21)出願番号

特願2000-240179(P2000-240179)

(22)出願日

平成12年8月8日 (2000.8.8)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 渡辺 和人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 登坂 八郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74)代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー及び画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 特に一成分系現像方式において連続複写後並びに長時間放置後の複写においても初期画像と同等の画像品質が得られるトナー及び画像形成方法を得る。

【解決手段】 トナーの外添剤に一次平均粒径が100nm以下の無機微粒子に遊離率50%以下のシリコーンオイルを付着させ加熱処理を行ったものを用いると共に帶電制御剤としてサリチル酸のクロム錯体もしくは塩またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いたトナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤とからなる電子写真用トナーにおいて、該トナーに外添剤として一次平均粒径が100nm以下の無機微粒子に遊離率50%以下のシリコーンオイルを付着処理しながらまたは付着処理後に加熱処理を行ったものを混合し、かつ、前記荷電制御剤としてサリチル酸のクロム錯体もしくは塩またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】請求項1記載の電子写真用トナーにおいて、外添剤と混合するトナーの体積平均粒径が4~9μmで、かつ、体積平均粒径D<sub>v</sub>と個数平均粒径D<sub>n</sub>の比(D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>)が1.5以下であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項3】請求項1または2記載の電子写真用トナーにおいて、前記着色剤としてDBP吸油量が80ml/100g以上のカーボンブラックを用いることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項4】請求項1、2または3記載の電子写真用トナーにおいて、前記着色剤としてpHが2~5のカーボンブラックを用いることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項5】請求項1~4記載のいずれかの電子写真用トナーとシリコーンコートキャリアを混合したことを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項6】静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程を有する画像形成方法において、前記現像剤として請求項1~4記載のいずれかの電子写真用トナーを一成分系現像剤として用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】請求項6記載の画像形成方法において、前記現像工程が現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成するものであって、該薄層と前記潜像担持体上の潜像と接触または非接触で現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、静電潜像担持体上に形成された多色に分割された潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により、それぞれの色に対応した複数の静電潜像担持体上で現像し、静電潜像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写するフルカラー画像形成方法において、前記現像剤として請求項1~4記載のいずれかの電子写真用トナーを一成分系現像剤として用いることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電記録、静電印刷等における静電潜像を現像するためのトナー及びトナーを用いた画像形成方法、特に一成分現像方式に用いられてトナーの帯電性に経時的な変化が少なく、初期画像と同等の画像品質が得られるトナー及び画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真、静電記録、静電印刷等において使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電潜像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、静電潜像保持面上に形成される静電潜像を現像するための現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及びキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

【0003】近年、オフィスにおけるOA化が一段と進み、従来の文字のみからなる原稿の複写だけではなく、パーソナルコンピュータで作成したグラフ等を含む原稿をプリンターにて出力し、プレゼンテーション用の資料等として、多数枚複写する機会が増加している。プリンター出力画像は、ベタ画像、ライン画像、ハーフトーン画像が多く、それに伴い画像品質に求められる市場の要求が変化しつつあり、また、高信頼性等の要求もさらに高まっている。

【0004】従来、一成分系現像剤を用いた電子写真プロセスは、装置が小型化できる等の利点があるが、経時画像品質の信頼性が十分とは言えず、特に長期間使用時の画像濃度低下、画像濃度不均一化などが問題となっていた。従来非磁性一成分現像方法においては、通常少なくとも1つのトナー搬送部材によってトナー（現像剤）を搬送し、かつ、搬送されたトナーによって静電潜像担持体に形成された静電潜像を可視像化する手段が採られているが、その際、トナー搬送部材表面のトナーの層厚は極力薄くしなければならないとされている。このことは二成分系現像剤であってキャリアが非常に小径なものを使う場合にも当て嵌まることであり、また、特に一成分系現像剤を使用し、そのトナーとして電気抵抗の高いものを用いたときには、現像装置によってこのトナーを帯電させる必要があるため、トナーの層厚は著しく薄くされねばならない。このトナー層が厚いとトナー層の表面近くだけが帯電し、トナー層全体が均一に帯電されにくくなるからである。

【0005】かかる要請から、トナー搬送部材上のトナー層厚を規制する手段（トナー層厚規制手段）にはいろいろな方法が提案されており、代表例としては、ドクターブレードを用い、このブレードをトナー搬送部材に対置させ、これによりトナー搬送部材表面の搬送されるト

ナーを押圧部材（ドクターブレード）で押えつけてトナー層厚を制御するものである。

【0006】しかしながら従来においては上記のごときトナー層厚規制手段を持つ現像装置で画像を得ようとすると、初期においては良好な画像が得られるが、徐々に画質が変化し、ボソツキが生じてくるという現象が生じ、特にカラー複写に応用し、トナーを補給しながら連続使用すると、トナーの帶電量が低下してきて、初期の複写画像の色調とは顕著に異なった画像となる欠点を有していた。また、特に黒色トナーは着色剤としてカーボンブラックを用いるため抵抗が低く、放置後の帶電量低下が大きく、朝一番の出力画像において地肌汚れが発生しやすいという問題があった。

【0007】一般に電子写真用現像剤に用いられるトナーとしては、静電潜像やプロセスに応じて正帯電トナーと負帯電トナーとがあり、正帯電性を付与するトナーへの添加剤として、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩等の荷電制御剤や、キャリアに所定の帶電能力を付与するためのアクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂などのコーティング剤等が知られている。一方、負帯電性を付与するものとしては、含金属アゾ染料等の荷電制御剤や無機粉末、有機粉末及び、キャリアのコーティング剤等が知られている。

【0008】そして、トナーの流動特性、帶電特性等を改善する目的でトナー粒子と各種金属酸化物等の無機粉末等を混合して使用する方法が提案されており、外添剤と呼ばれている。また必要に応じて該無機粉末表面の疎水性、帶電特性等を改質する目的で特定のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーンオイル、有機酸等で処理する方法、特定の樹脂を被覆する方法なども提案されている。

【0009】前記無機粉末としては、例えば、二酸化ケイ素（シリカ）、二酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅、酸化スズ等が知られている。特にシリカや酸化チタン微粒子とジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル等の有機ケイ素化合物とを反応させシリカ微粒子表面のシラノール基を有機基で置換し疎水化したシリカ微粒子が用いられている。

【0010】これらのうち十分な疎水性を示し、かつ、トナーに含有された時にその低表面エネルギーから該トナーが優れた転写性を示す疎水化処理剤としては、シリコーンオイルが好ましい。特公平7-3600号公報や特許第2568244号公報にはシリコーンオイルで処理されたシリカの疎水化度が規定されている。また特開平7-271087号公報や特開平8-29598号公報にはシリコーンオイル添加量や添加剤中の炭素含有率が規定されている。外添剤の母剤である無機微粒子を疎水化処理し、高湿度下における現像剤の帶電性の安定性

を確保するためには先に挙げた公報におけるシリコーンオイル含有量や疎水化度で満足できた。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、シリコーンオイルの重要な特異性である低表面エネルギーを利用して現像剤と接触する部材、例えば、接触帯電装置、現像剤担持体（スリーブ）やドクターブレード、キャリア、静電潜像担持体（感光体）、中間転写体などへの付着性を下げるための積極的な試みは行われていなかった。特に、感光体への現像剤の付着力が強いことによる地肌汚れや画像における文字部やライン部、ドット部のエッジ部や中央部における転写後のぬけ（現像剤の転写されない部分）はシリコーンオイルの添加量や疎水化度を調節するだけでは改良できなかった。さらに凹凸の激しい転写部材への転写時における凹部へ転写できないことによる白抜けも同様に改良できていなかった。特開平11-212299号公報にはシリコーンオイルを液体成分として特定量含有させた無機微粒子が開示されている。しかし、このような量の定義（後述）では上述の特性を満足することはできず、また無機微粒子にどのように処理されて付着されたシリコーンオイルが有効であるかは言及されていなかった。

【0012】本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、経時にわたって安定した画像品質が得られる電子写真用現像剤を提供することを目的とする。特に、トナー搬送部材上にトナーの薄層を形成させ現像を行う一成分現像方式において、連続複写後も、放置後の複写においてもトナーの帶電性が変化がなく、初期画像と同等の画像品質の得られる電子写真用トナーを提供することを目的とするものである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決すべく銳意検討した結果、特定粒径以下の無機微粒子をシリコーンオイルで表面処理されたもののうちで、特定のシリコーンオイル遊離率の無機微粒子をトナーの外添剤として用い、かつ、特定の荷電制御剤を用いた電子写真トナーによると、高品位な画像、特に長期間、多数枚繰り返し使用しても適正な画像濃度を維持し、かつ地肌汚れが極めて少ない現像剤及び画像形成方法を提供できることを見出し本発明に至った。すなわち、本発明によれば、第一に、少なくとも結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤とからなる電子写真用トナーにおいて、該トナーに外添剤として一次平均粒径が100nm以下の無機微粒子に遊離率50%以下のシリコーンオイルを付着処理しながらまたは付着処理後に加熱処理を行ったものを混合し、かつ、前記荷電制御剤としてサリチル酸のクロム錯体もしくは塩またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。

【0014】上記遊離シリコーンオイルによる作用効果

は以下の通りと推定される。適度に外添剤から遊離できるシリコーンオイルが存在すると、トナー層厚規制部材、トナー搬送部材、感光体等に極微量常に遊離シリコーンオイルが供給されづけ、またその表面エネルギーが低いために極めて短時間でトナー層厚規制部材、トナー搬送部材、感光体表面に広がり、各部材の摩擦係数を下げ、削れや摩耗を防止することができる。また、画像における地肌汚れの原因となる現像剤や紙などの転写媒体に含まれる汚染物質や逆帯電、低帯電物質の付着が抑制される。さらに、遊離したシリコーンオイルは同種シリコーンオイルで処理された外添剤で囲まれているトナー間に付着力を上げ、逆に感光体との付着力を下げることができる。

【0015】しかしながら、遊離シリコーンオイルの副作用として、遊離シリコーンオイルが多すぎると、トナー層厚規制部材、トナー搬送部材へ移行するシリコーンオイル量が多く、トナー層厚規制部材、トナー搬送部材表面の收支バランスに適正を欠き、十分な層厚の薄層が形成できず、経時における現像能力低下、言い換えると画像濃度低下をもたらす。また、遊離シリコーンオイルが多すぎると、トナー同士の凝集性が大きすぎるために現像時にトナー粒子単独で移動しないため、高精細な画像を表現できなかったり適正な画像濃度が実現できないといった問題が生ずる。従ってシリコーンオイルの遊離量にはおのずと適正範囲が存在する。よって、遊離シリコーンオイル量はある範囲で高いことが望まれるが、経時における現像剤の帶電量低下は、遊離シリコーンオイルの副作用を増長するため、現像剤としては経時の帶電量変化の少ないものが望ましく、より具体的には、荷電制御剤の分散が均一で、十分な帶電能力を経時にわたって有し、現像選択性が少なく、経時変化が少ないことが必要である。本発明によれば、そのような荷電制御剤として、サリチル酸のクロム錯体もしくは塩、またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いることにより、遊離シリコーンオイル量をある範囲で高い範囲で用いることが可能となり、前述の効果をもたらす。

【0016】より具体的に述べると、外添剤が、一次平均粒径が100nm以下の無機微粒子にシリコーンオイルを付着処理しながら、または付着処理の後に加熱処理を行うことにより作製され、該シリコーンオイルの遊離率が50%以下であり、荷電制御剤として、サリチル酸のクロム錯体もしくは塩、またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いることにより、前述の効果が得られる。

【0017】上記本発明で規定するシリコーンオイルの遊離率とは無機微粒子に処理されているシリコーンオイル総量に占める遊離シリコーンオイルの割合（重量百分率）を意味する。従って無機微粒子単位重量当たりの遊離シリコーンオイル量が等しくても、無機微粒子の粒子径や表面積により遊離率は異なる。遊離率が少ないとそ

の効果は発揮できないし、また多すぎてもバルクのシリコーンオイルによる悪影響が強く現れるため、単純にバルクのシリコーンオイル液体成分量を指定するよりもどのような無機微粒子に対してもその品質と対応可能という点で普遍性がある。

【0018】第二に、上記第一に記載した電子写真用トナーにおいて、外添剤と混合するトナーの体積平均粒径が4~9μmで、かつ、体積平均粒径D<sub>v</sub>と個数平均粒径D<sub>n</sub>の比(D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>)が1.5以下であることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。上記トナーの体積平均粒径が4~9μmで、かつ、体積平均粒径D<sub>v</sub>と個数平均粒径D<sub>n</sub>の比、D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>が1.5以下であることにより初期画像品質との差異が少なくなる。

【0019】第三に、上記第一または第二に記載した電子写真用トナーにおいて、上記着色剤としてDBP吸油量が80ml/100g以上のカーボンブラックを用いることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。上記トナーの着色剤が黒色トナーの場合、着色剤として、DBP吸油量が80ml/100g以上のカーボンブラックを用いることにより、経時の画像劣化が少ない。これは、カーボンブラックの分散が均一であるため、現像選択性が防止されたものと考えられる。

【0020】第四に、上記第一、第二または第三に記載した電子写真用トナーにおいて、上記着色剤としてpHが2~5のカーボンブラックを用いることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。また、さらに、黒色トナー用着色剤として、pHが2~5のカーボンブラックを用いることにより、放置後のQ/M低下が少なく、字汚れが良好となる。

【0021】第五に、上記第一~第四に記載したいずれかの電子写真用トナーとシリコーンコートキャリアを混合したことを特徴とする二成分系現像剤が提供される。上記本発明のトナーは二成分現像剤に用いても、同様の効果を示す。本発明のトナーを二成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、シリコーンコートキャリアが現像剤寿命の観点から優れている。

【0022】第六に、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程を有する画像形成方法において、現像剤として、上記第一~第四に記載したいずれかの電子写真用トナーを一成分現像剤として用いることを特徴とする画像形成方法が提供される。

【0023】第七に、上記第六に記載した画像形成方法において、上記現像工程が現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成するものであって、該薄層と上記潜像担持体上の潜像と接触または非接触で現像することを特徴とする画像形成方法が提供される。

【0024】第八に、現像ロール及び該現像ロール上に

供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像プレードを備えた複数の多色現像装置によって、静電潜像担持体上に形成された多色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により、それぞれの色に対応した複数の静電潜像担持体上に現像し、静電潜像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写するフルカラー画像形成方法において、上記現像剤として上記第一～第四に記載したいずれかの電子写真用トナーを一成分系現像剤として用いることを特徴とするフルカラー画像形成方法が提供される。

## 【0025】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。

(シリコーンオイル) 本発明に用いるシリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、クロロフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、メルカブト変性シリコーンオイル、アクリル、メタクリル変性シリコーンオイル、 $\alpha$ メチルスチレン変性シリコーンオイル等が使用できる。

【0026】(無機微粒子) 本発明に用いる無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。その中でも特にシリカと二酸化チタンが好ましい。添加量はトナーに対し0.1から5重量%、好ましくは0.3から3重量%を用いることができる。

【0027】本発明に好ましく用いられるものとしては、日本エアロジル社製、MOX80(平均粒子径、約30nm)、OX-50(平均粒子径、約40nm)及びTT-600(平均粒子径、約40nm)、出光興産社製、IT-PB(平均粒子径、約40nm)及びIT-PC(平均粒子径、約60nm)、富士チタン工業社製、TAF110A(平均粒子径、約4.0～50nm)及びTAF510(平均粒子径、約4.0～50nm)等が都合よく使用できる。これらの無機微粒子は、電子写真用トナーとして用いる際には、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

【0028】(無機微粒子粒子径) シリコーンオイルで

処理された無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、100nm以下、好ましくは7.0nm以下である。この範囲より大きいと、無機微粒子の表面積が少なくなり、担持できるシリコーンオイルの全体量も少量になり、遊離率を本発明の範囲に設定してもその効果は発揮しにくい。また、ここでの平均粒径は、数平均の粒子径である。本発明に使用される無機微粒子の粒子径は、動的光散乱を利用する粒径分布測定装置、例えば大塚電子社製のDLS-700やコールターエレクトロニクス社製のコールターN4により測定可能である、しかしシリコーンオイル処理後の粒子の二次凝集を解離することは困難であるため、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真より直接粒径を求めることが好ましい。この場合少なくとも100個以上の無機微粒子を観察しその長径の平均値を求める。

【0029】(シリコーンオイル処理方法) あらかじめ数百℃のオーブンで充分脱水乾燥した無機微粒子とシリコーンオイルを均一に接触させ、無機微粒子表面に付着させる。付着させるには無機微粒子粉体とシリコーンオイルを回転羽根等の混合機により充分粉体のまま混合させたり、シリコーンオイルが希釈できる比較的低沸点の溶剤によりシリコーンオイルを溶解させ、無機微粒子粉体を液中に含浸させ溶剤を除去乾燥させる方法により作製できる。シリコーンオイルの粘度が高い場合には液中で処理するのが好ましい。

【0030】その後シリコーンオイルが付着した無機粉体を100℃から数百℃のオーブンで熱処理を施すことにより、無機粉体表面の水酸基を用いて金属とシリコーンオイルとのシロキサン結合を形成させたり、シリコーンオイル自身をさらに高分子化、架橋することができる。あらかじめシリコーンオイル中に酸やアルカリ、金属塩、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート等の触媒を含ませて反応を促進させても良い。また無機微粒子はシリコーンオイル処理の前にあらかじめシランカップリング剤等の疎水化剤による処理を行っておいても良い。あらかじめ疎水化されている無機粉体の方がシリコーンオイルの吸着量は多くなる。この熱処理により遊離シリコーンオイル量がほぼ決定されるが、本発明における遊離していないシリコーンオイルとは必ずしも無機微粒子表面と化学結合している必要はなく、微粒子表面の細孔等に物理吸着しているものも含まれる。より詳しくは接触して簡単に無機微粒子から脱離する成分のことであり、後に述べる測定法により定義される。

【0031】(シリコーンオイル遊離率の測定) シリコーンオイル遊離率の測定は、以下の定量方法によって測定することができる。

## 1. 遊離シリコーンオイルの抽出

試料をクロロホルムに浸漬、攪拌、放置する。遠心分離により上澄み液を除去した後の固形分に、新たにクロロ

ホルムを加え、搅拌、放置する。この操作を繰り返し、遊離シリコーンオイルを取り除く。

### 2. 炭素量の定量

炭素量の定量は、CHN元素分析装置 (CHNコーダーMT-5型 (ヤナコ社製)) により測定した。

### 3. シリコーンオイル遊離率の測定

シリコーンオイル遊離率は、下記の式により求めた。

$$\text{シリコーンオイル遊離率} = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100 \text{ ( % )}$$

$C_0$  : 抽出操作前の試料中炭素量

$C_1$  : 抽出操作後の試料中炭素量

【0032】(トナー粒径測定)コールターマルチサイザーを用いて行った。即ち、測定装置としてはコールターマルチサイザーIIe型 (コールター社製) を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) 及びパーソナルコンピュータを接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製した。測定法としては、前記電解水溶液100~150mL中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルフォン酸塩を0.1~5mL加え、更に測定試料を2~20mg加え、超音波分散器で約1~3分の分散処理を行った。さらに、別のビーカーに電解水溶液100~200mLを入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え、前記コールターマルチサイザーIIe型により100μmアーチャーを用い、50,000個の粒子の平均を測定することにより行った。

【0033】(その他の無機微粒子) 本発明においては、上記外添剤とともに、表面処理を施さない公知の無機微粒子及び/またはシリコーンオイル以外の疎水化処理剤により表面処理された公知の無機微粒子を1種類以上併せて使用しても良い。疎水化処理剤としては例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネット系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤などが好ましい表面処理剤として挙げられる。併用する無機微粒子はシリコーンオイルによって処理された無機微粒子よりも平均粒子径が小さいものが用いられる。この小さな無機微粒子によってトナー表面の被覆率があがり適切な流動性を現像剤に与えることができ、現像時における潜像に対する忠実再現性や現像量を確保することができ。また現像剤保存時のトナーの凝集、固化を防止することができる。添加量はトナーに対し0.01から5重量%、好ましくは0.1から2重量%を用いることができる。

【0034】(樹脂微粒子) 本発明においては、上記外添剤とともに、樹脂微粒子を用いても良い。例えばソーブフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイ

ロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。このような樹脂微粒子と併用することによって現像剤の帶電性が強化でき、逆電荷のトナー粒子を減少させ、地肌汚れを低減することができる。添加量はトナーに対し0.01から5重量%、好ましくは0.1から2重量%を用いることができる。

【0035】(トナーの構成材料) 本発明の電子写真用トナーは、少なくとも接着樹脂、着色剤及び荷電制御剤とからなる体積平均粒径1.5μm以下の電子写真用トナーに、上記外添剤が混合されていることを特徴とするものである。ここで、本発明に用いられる現像剤は製法や材料に関しては公知のものが全て可能である。バインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリマークロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-グロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0036】着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジシジイエロー(G、G-R)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエロー-レーキ、アンスラザンイエロー-BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファ

イセーレッド、バラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL-L、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベルカンフテストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ポンマルーンライト、ポンマルーンメジアム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオイシジゴレッドB、チオイシジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ビリジアン、エメラルドグリーン、ビグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1~50重量部である。

【0037】荷電制御剤としては、本発明においては上述のごとく経時的な帶電能力の観点からサリチル酸のクロム錯体もしくは塩またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩が使用される。使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定され、一義的に限定されるものではないが、バインダー樹脂100重量部に対して、0.1~1.0重量部の範囲で用いられる。好ましくは、2~5重量部の範囲がよい。1.0重量部を越える場合にはトナーの帶電性が大きすぎ、その効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

【0038】製造される現像剤に離型性を持たせるために、製造される現像剤の中にワックスを含有させることが好ましい。前記ワックスは、その融点が40~120°Cのものであり、特に50~110°Cのものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があり、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合があるなお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば(10°C/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

【0039】本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固体のバラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70~150°Cのポリオレフィンが好ましく、さらには当該軟化点が120~150°Cのポリオレフィンが好ましい。

【0040】感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1μmのものが好ましい。

【0041】(トナーの製造方法)本発明のトナーの製造方法は、少なくとも結着剤樹脂、主帶電制御剤及び顔料を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、溶融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適用できる。また機械的に混合する工程や溶融混練する工程において、粉碎または分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。ここで言う製品となる粒子以外の粉末(副製品)とは溶融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や溶融混練する工程で原料と好ましくは副製品1に対しその他原材料99から副製品50に対し、その他原材料50の重量比率で混合するのが好ましい。少なくとも結着剤樹脂、主帶電制御剤、顔料、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケ

イ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。この溶融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、結着剤樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際、ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。この粉碎工程が終了した後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分级し、もって所定の粒径例えば平均粒径が5~20μmの現像剤を製造する。

【0042】また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般的の粉体の混合機が用いられるがジヤケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディグミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0043】また、本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア1:0重量部に対してトナー1~1:0重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径2.0~20.0μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂及びスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、

フッ化ビニリデンとアクリル单量体との共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ化单量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー等が使用できるが、現像剤寿命の観点からシリコーン樹脂が優れている。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1μm以下のものが好ましい。平均粒子径が1μmよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0044】(フルカラー画像現像方法)また、本発明のトナーによれば、導電性ブラシを用いた非磁性一成分現像方式において、特定の円形度を持つフルカラー用トナーを用いて多数回の現像を順次行い、転写媒体上に順次重ねて転写していく非磁性一成分フルカラープロセスにおいて特にハーフトーンの均一再現性にその効果を有効に利用できる。本発明のフルカラー非磁性一成分画像形成方法とは、現像ローラ及び該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、導電性ブラシ帶電器及び露光装置によって感光体上に形成された各色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。また本発明のフルカラー非磁性一成分画像形成方法とは、現像ローラ及び該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色の現像装置によって、それぞれの色に対応した複数の感光体上に、各色に分割された静電潜像を導電性ブラシ帶電器及び露光装置によって形成し、対応する色の現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。この場合、感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式により現像することが好ましい。また、感光体上の静電潜像と現像ローラを直接接触させて感光体よりも高速で現像ローラを回転させて現像することが好ましい。

【0045】本発明のトナーは、従来より公知であるコロトロン転写装置を備えた電子写真現像装置を用いても、その転写性は改善できるが、静電潜像担持体表面に転写材を介し転写手段を接させトナー像を転写材に静電転写する電子写真現像装置に用いた場合、その効果はとりわけ有効なものとなる。

【0046】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の例において、部及び%は特に断りのない限り重量基準である。

【0047】(外添剤処理の製造例)300csのポリジメチルシロキサン(信越化学社製)を所定量トルエン100重量部に溶解し、処理用外添剤30重量部をその

中に攪拌しながら超音波照射することによって分散した。凝集物がないことを目視で確認した後に、ロータリーエバポレーターを用いてトルエンを溜去した。得られた固体物を減圧乾燥機にて設定温度50°Cで恒量になるまで乾燥した。その後加熱処理をする場合は電気炉にて窒素気流下、所定温度で2時間の処理を行った。得ら

れた粉体はジェットミルにより解碎し、バグフィルターで捕集した。この様にして得られた各種処理外添剤を表1に示す。

#### 【0048】

##### 【表1】

表1

処理後の外添剤名称	母体外添剤名称	処理シリコーンオイル量(重量部)	熱処理温度(°C)	シリコーンオイル遊離率(%)
外添剤A	シリカOK-50 (日本エジョン社製) 一次粒子径40nm	2.0	熱処理なし	65
外添剤B	同上	1.5	熱処理なし	42
外添剤C	同上	2.0	100	45
外添剤D	同上	1.5	200	30
外添剤E	同上	1.5	250	18
外添剤F	同上	1.5	300	7
外添剤G	酸化チタンTAF110A (富士チタン工業社製) 一次粒子径50nm	1.5	200	26
外添剤H	アルミニウムオキサイド-C (日本エジョン社製) 一次粒子径13nm	1.5	200	24

#### 【0049】

##### (トナー製造例)

##### (黒色着色粒子の調製)

水 1200部

フタロシアニングリーン含水ケーキ(固形分30%) 200部

カーボンブラック(デクサ社製 Printex 35、

(DBP吸油量=42ml/100mg、pH=9.5) 540部

以上をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価:3、水酸基価:25、Mn:4500、Mw/Mn:4.0、Tg:60°C)1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン1000部

を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、マスター・バッチ顔料を得た。

ポリエステル樹脂(酸価:3、水酸基価:25、Mn:45000、Mw/Mn:4.0、Tg:60°C)100部

上記マスター・バッチ 5部

1,3-ジエターチルアリル酸クロム錯体 2部

工業社製DS分級機を行い、径数平均径4.0μm、体積平均径6.5μm(Dv/Dn=1.6)の黒色の着色粒子を得た。

#### 【0050】

##### (イエロー色着色粒子の調製)

水 600部

Pigment Yellow 17 含水ケーキ

(固形分50%) 1200部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価:3、水酸基価:25、Mn:45000、Mw/Mn:4.0、Tg:60°C)1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン1000部を

加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールで2パスし、マスター・バッチ顔料を得た。

ポリエステル樹脂(酸価:3、水酸基価:25、

Mn:45000、Mw/Mn:4.0、Tg:60°C)100部

## 上記マスター・バッチ

1, 3-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体 5部  
上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混

練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、個数平均径4.

## (マゼンタ色着色粒子の調製)

水

Pigment Red 57 含水ケーキ  
(固形分50%)

以上をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価: 3、水酸基価: 25、Mn: 4500、Mw/Mn: 4.0、Tg: 60°C) 1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン1000部

ポリエステル樹脂(酸価: 3、水酸基価: 25、

Mn: 45000、Mw/Mn: 4.0、Tg: 60°C) 100部

上記マスター・バッチ

1, 3-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体 2部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い個数平均径4.1

## (シアン色着色粒子の調製)

水

Pigment Blue 15:3 含水ケーキ  
(固形分50%)

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価: 3、水酸基価: 25、Mn: 45000、Mw/Mn: 4.0、Tg: 60°C) 1200部を加え、150°Cで30分混練後、キシレン1000部を

ポリエステル樹脂(酸価: 3、水酸基価: 25、

Mn: 45000、Mw/Mn: 4.0、Tg: 60°C) 100部

上記マスター・バッチ

1, 3-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体 2部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、個数平均径4.3  $\mu\text{m}$ 、体積平均径6.9  $\mu\text{m}$  ( $D_v/D_n = 1.6$ ) のシアン色の着色粒子を得た。

【0053】(外添剤との混合と得られたトナーの評価) 上記により得られた4色の着色粒子1.0重量部と外添剤製造例で得られた外添剤1.0重量部をヘンセルミキサーにより混合し、目開き100  $\mu\text{m}$  のメッシュを通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことにより電子写真用トナーを得た。表2にその組み合わせと得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。二成分系現像剤で画像評価する場合は、シリコーン樹脂により0.3  $\mu\text{m}$  の平均厚さでコーティングされた平均粒径50  $\mu\text{m}$  のフェライトキャリアを用い、キャリア100重量部に対し各色トナー5重量部を容器が転動して攪拌される型式のターブラミキサーを用いて均一混合し帶電させて、現像剤を作製した。

5部 2部 1  $\mu\text{m}$ 、体積平均径6.6  $\mu\text{m}$  ( $D_v/D_n = 1.6$ ) のイエロー色の着色粒子を得た。

【0051】(マゼンタ色着色粒子の調製)

600部

1200部

を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスしマスター・バッチ顔料を得た。

100部 5部

1, 3-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体 2部

1  $\mu\text{m}$ 、体積平均径6.8  $\mu\text{m}$  ( $D_v/D_n = 1.7$ ) マゼンタ色の着色粒子を得た。

【0052】

600部

1200部

加え、さらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスしマスター・バッチ顔料を得た。

3部

2部

【0054】(トナー評価機) 得られたトナーは、4色の現像部が非磁性一成分系現像剤を有し1つのベルト感光体に各色順次現像し、中間転写体に順次転写し、紙等に4色を一括転写する方式のフルカラーレーザープリンタ(リコー社製イプシオ5000、評価機Aとする)、4色用の非磁性一成分系の現像部と4色用の感光体を有し、転写紙等に順次転写するタンデム方式のフルカラーLEDプリンタ(富士通社製GL8300、評価機Bとする)と2成分系現像剤を有する4色の現像部によって1つのドラム状感光体に各色現像し、中間転写体に順次転写し、転写紙等に4色のトナーを一括転写する方式のフルカラーレーザー複写機(リコー社製イマジオカラー2800、評価機Cとする)と、フルカラーレーザープリンタ(リコー社製イプシオ5000)を改造した非接触ACバイアス現像実験機(評価機Dとする)により評価した。評価機AとBの現像部は弹性体からなる現像ローラーと層厚規制のステンレスブレードからなる非磁性一成分現像ユニットを搭載してい

る。また、4種のすべての評価機は感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式である。

【0055】(評価項目) いずれの項目も10%画像面積の画像チャートを10000枚まで連続でランニングした後、以下に述べる評価を行った。

### 1) 画像濃度

ベタ画像出力後、画像濃度をX-Rite (X-Rite社製)により測定。これを各色単独に5点測定し各色ごとに平均を求めた。

### 2) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター (X-Rite社製)により測定。

### 3) ベタ均一性

直径30mmのベタ画像を段階見本と比較した。ランク1が最低、ランク5が最高である。

### 4) ハーフトーン再現性

1ドット(フルドット)書き込みと1ドットの空白からなる連続したハーフトーン画像を比較的ラフな表面を有する普通紙(ゼロックス社製 X4024ペーパー)に4色重ねて出力させ、ドットの再現度合いを段階見本と比較した。ランク1が最低、ランク5が最高である。さらに、その状態にて、24時間放置し、同様の評価を行った。

### 【0056】実施例1

上記により得られた4色のトナーと外添剤Cをそれぞれ混合し、評価機Aにより10000枚連続ランニング後及び24時間放置後について上記評価項目の評価を行った。各実施例及び比較例のトナーのトナー内容と評価機を表2-1～表2-2に、評価結果を表2-3～表2-4に示す(以下同じ)。

### 【0057】比較例1

実施例1における荷電制御剤を1,3ジーターシャリーブチルサリチル酸亜鉛塩に変えた以外は実施例1と同様を行った。

### 【0058】実施例2～7

上記により得られた黒色トナーと外添剤C、D、E、F、G、Hをそれぞれ混合して、順次実施例2、3、4、5、6、7とし、10000枚連続ランニング後及び24時間放置後について上記評価項目の評価を行っ

た。

### 【0059】比較例2、3

外添剤をA、Bに変えた以外は、実施例2と同様に行つた。

### 【0060】実施例8

トナー粒径を変え、外添剤をDとした以外は実施例1同様に行つた。

### 【0061】実施例9

着色剤をデグサ社製 Printex L (DBP吸油量=116ml/100mg、pH=9.5)に変えた以外は実施例3と同様に行つた。

### 【0062】実施例10

着色剤をデクサ社製 Special Black 100 (DBP吸油量=93ml/100mg、pH=3)に変えた以外は実施例3と同様に行つた。

### 【0063】実施例11

評価機をBに変えた以外は実施例8と同様に行つた。

### 【0064】実施例12

二成分現像剤とし、かつ、評価機をCに変えた以外は実施例8と同様に行つた。

### 【0065】実施例13

評価機をDに変えた以外は実施例8と同様に行つた。

### 【0066】

### 【表2】

表2-1

		D <sub>v</sub>	D <sub>n</sub>	D <sub>v</sub> /D <sub>n</sub>	外添剤	評価機
実施例1	黒	6.5	4.0	1.6	C	A
	Y	6.6	4.1	1.6	B	A
	M	6.8	4.1	1.7	B	A
	C	6.9	4.3	1.6	B	A
比較例1	黒	6.5	4.1	1.6	C	A
	Y	6.4	4.1	1.6	B	A
	M	6.6	4.2	1.6	B	A
	C	6.6	4.2	1.6	B	A
実施例2	黒	—	—	—	C	A
実施例3	黒	—	—	—	D	A
実施例4	黒	—	—	—	E	A
実施例5	黒	—	—	—	F	A
実施例6	黒	—	—	—	G	A
実施例7	黒	—	—	—	H	A
比較例2	黒	—	—	—	A	A
比較例3	黒	—	—	—	B	A

### 【0067】

### 【表3】

表2-2

		D <sub>r</sub>	D <sub>m</sub>	D <sub>r</sub> /D <sub>m</sub>	外添剤	評価機
実施例 8	黒	6.5	4.8	1.4	D	A
	Y	6.8	4.6	1.5	D	A
	M	6.3	4.3	1.5	D	A
	C	6.3	4.6	1.4	D	A
実施例 9	黒	6.5	4.8	1.4	D	A
実施例 10	Y	6.8	4.6	1.5	D	A
					B	
実施例 11					B	
					B	
					B	
					B	
実施例 12	実施例 8 と同様					C
						C
						C
						C
実施例 13	実施例 8 と同様 (ただし、二成分系)					D
						D
						D
						D

【0068】

【表4】

表2-3

	1万枚				24時間放置後			
	画像 濃度	地汚れ	ペタ 均一性	ハーフトーン	画像 濃度	地汚れ	ペタ 均一性	ハーフトーン
実施例 1	1.86	0.02	5	4.5	1.75	0.03	4	4.5
	1.88	0.01	5	5	1.8	0.02	4.5	4.5
	1.86	0.01	5	5	1.86	0.02	4.5	4.5
	1.87	0.01	5	5	1.68	0.02	4.5	4.5
比較例 1	1.60	0.05	4	3	1.45	0.10	2.5	3
	1.70	0.04	4	3.5	1.56	0.08	3	3.5
	1.72	0.04	4	3.5	1.54	0.08	3	3.5
	1.73	0.04	4	3.5	1.61	0.08	3	3.5
実施例 2	1.89	0.02	5	5	1.69	0.03	4	4.5
実施例 3	1.87	0.02	5	5	1.71	0.03	4	4.5
実施例 4	1.88	0.02	5	5	1.69	0.03	4	4.5
実施例 5	1.86	0.02	5	5	1.75	0.03	4	4.5
実施例 6	1.89	0.02	5	5	1.74	0.03	4	4.5
実施例 7	1.87	0.02	5	5	1.79	0.03	4	4.5
比較例 2	1.20	0.03	2	3	0.99	0.06	1	2
比較例 3	1.56	0.03	3	3	1.32	0.06	2	2

【0069】

【表5】

表2-4

	1万枚				24時間放置後			
	画像濃度	地汚れ	ペタ均一性	ハーフトーン	画像濃度	地汚れ	ペタ均一性	ハーフトーン
実施例 8	1.99	0.01	5	5	1.85	0.02	4	4
	1.98	0.01	5	5	1.86	0.02	4	4.5
	1.97	0.01	5	5	1.79	0.02	4	4.5
	1.99	0.01	5	5	1.79	0.02	4	4.5
実施例 9	2.00	0.01	5	5	1.89	0.01	5	5
実施例 10	2.10	0.01	5	5	2.00	0.01	5	5
実施例 11	1.99	0.01	5	5	1.86	0.01	5	5
	1.99	0.01	5	5	1.86	0.01	5	5
	1.95	0.01	5	5	1.87	0.01	5	5
	1.96	0.01	5	5	1.86	0.01	5	5
実施例 12	1.88	0.01	5	5	1.79	0.01	5	5
	1.88	0.01	5	5	1.76	0.01	5	5
	1.89	0.01	5	5	1.79	0.01	5	5
	1.87	0.01	5	5	1.79	0.01	5	5
実施例 13	1.96	0.01	5	5	1.86	0.01	5	5
	1.98	0.01	5	5	1.88	0.01	5	5
	1.99	0.01	5	5	1.86	0.01	5	5
	1.97	0.01	5	5	1.87	0.01	5	5

## 【0070】

【発明の効果】以上のように、請求項1の電子写真用トナーによれば、外添剤から遊離できるシリコーンオイルの作用により、部材の削れや摩耗が防止され、また、画像における地肌汚れの原因となる汚染物質等の付着が抑制され、一方、荷電制御剤として、サリチル酸のクロム錯体もしくは塩、またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いることにより、該遊離シリコーンオイルが過剰である場合に生じる経時における画像濃度低下や帯電量低下などの副作用を抑制することができ、長期間、多数枚繰り返し使用しても、また放置後の複写においても適正な画像濃度を維持し、かつ、地肌汚れが極めて少ない高品位な画像を得ることができる。

【0071】請求項2の発明は、上記トナーの体積平均粒径が4~9  $\mu\text{m}$ で、かつ、体積平均径D<sub>v</sub>と個数平均径D<sub>n</sub>との比が1.5以下とするもので、これによれば経時画像品質の劣化をさらに少なくすることができる。

【0072】請求項3の発明は、上記トナーの着色剤としてD B P吸油量が80 ml/100 g以上のカーボンブラックを用いるもので、これによればカーボンブラックの分散が均一であるため、黒色トナーの経時画像品質の劣化をさらに少なくすることができる。

【0073】請求項4の発明は、上記トナーの着色剤としてpHが2~5のカーボンブラックを用いるもので、これによれば、黒色トナーの放置後の画像濃度低下をさ

らに少なくすることができる。

【0074】請求項5の発明は、上記いずれかのトナーとシリコーンコートキャリアを混合した二成分系現像剤であり、上記トナーを二成分現像剤に用いても、同様の効果を示す。また、キャリアとしては、シリコンコートキャリアが現像剤寿命の観点から優れている。

【0075】請求項6の発明は、静電潜像担持体上の静電潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程を有する画像形成方法のトナーとして、上記いずれかのトナーを用いるもので、この方法によれば上述した効果を有効に発現できる画像形成方法を得ることができる。

【0076】請求項7の発明は、請求項6の画像形成方法における現像工程が現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成するものであって、この薄層と上記潜像担持体上の潜像と接触または非接触で現像する画像形成方法であり、この方法によても上述した効果を有効に発現できる画像形成方法を得ることができる。ことに薄層を形成するトナー層厚規制部材の削れや摩耗を防止することができるなど著しい効果が得られる。

【0077】請求項8の発明は、静電潜像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写するフルカラー画像形成方法であり、この方法に用いた場合は、トナー像の転写性などとりわけ有効な効果を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA08 AA21 BA06 CA12  
CA25 CB07 CB13 CB18 DA01  
EA05 EA10  
2H030 AB02 AD01